

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 104 789 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.06.2001 Patentblatt 2001/23

(51) Int Cl.7: C09B 67/22, C09B 57/00,
C08K 5/3415

(21) Anmeldenummer: 00124596.8

(22) Anmeldetag: 10.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

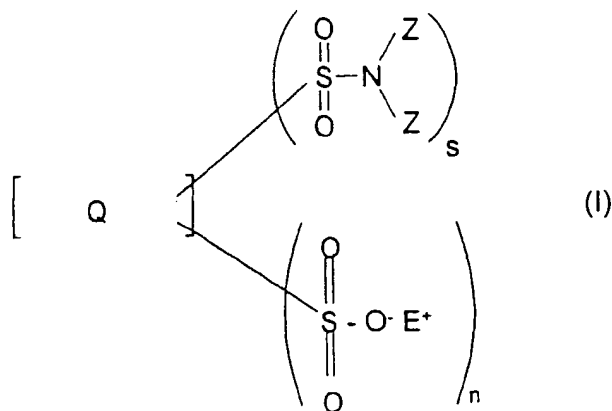
(72) Erfinder:
• Weber, Joachim, Dr.
65929 Frankfurt am Main (DE)
• Grimm, Felix Wendelin, Dr.
65719 Hofheim (DE)
• Dietz, Erwin, Dr.
61462 Königstein (DE)

(30) Priorität: 02.12.1999 DE 19958181

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

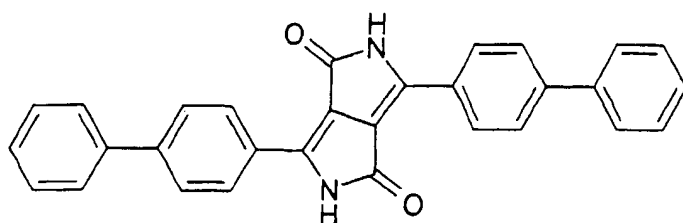
(54) Pigmentdispergatoren auf Basis von Diketopyrrolopyrrolverbindungen und
Pigmentzubereitungen

(57) Die Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren der Formel (I)



worin

Q ein Rest der Formel (Ia) ist



(Ia)

s eine Zahl von 0,1 bis 4,0 und
n eine Zahl von 0 bis 2,0 ist;

sowie Pigmentzubereitungen, enthaltend ein organisches Basispigment und einen Pigmentdispergator der Formel (I).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen mit verbesserten coloristischen und rheologischen Eigenschaften sowie deren Herstellung und Verwendung zum Pigmentieren von hochmolekularen Materialien.

[0002] Pigmentzubereitungen sind Kombinationen von Pigmenten und strukturell zu Pigmenten analogen Pigmentdispergatoren, die mit spezifisch wirksamen Gruppen substituiert sind. Die Pigmentdispergatoren werden den Pigmenten zugesetzt, um die Dispergierung in den Anwendungsmedien, insbesondere in Lacken, zu erleichtern und um die rheologischen und coloristischen Eigenschaften der Pigmente zu verbessern. Die Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (Millbase) wird erniedrigt und die Flockung der Pigmentteilchen vermindert. Dadurch kann beispielsweise die Transparenz und der Glanz erhöht werden. Dies ist insbesondere bei Metallicpigmenten erwünscht.

[0003] Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen zur Verbesserung der rheologischen und coloristischen Eigenschaften von organischen Pigmenten durch Zusatz von Pigmentdispergatoren, die jedoch nicht immer zum erhofften Resultat führen.

[0004] So beschreibt die EP-A-0 321 919 die Herstellung von Pigmentzubereitungen durch Mischen der Basispigmente mit methylenimidazolygruppenhaltigen Pigmentderivaten. In der EP-A-0 877 058 wird die Herstellung von carbonamidgruppenhaltigen Pigmentdispergatoren und Pigmentzubereitungen mit diesen Pigmentdispergatoren beschrieben.

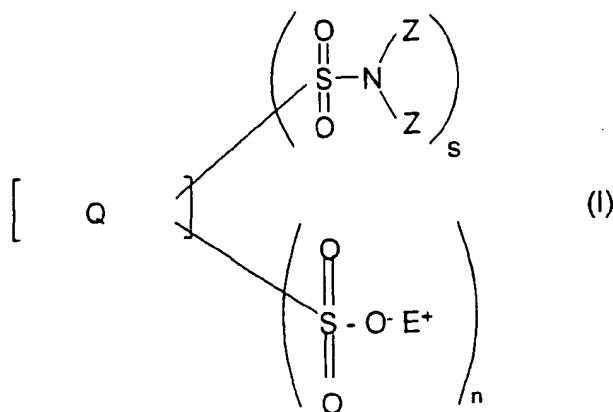
[0005] Die DE-A-3 106 906 beschreibt die Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen Pigmentdispergatoren. Pigmentdispergatoren auf Basis von Diketopyrrolopyrrolverbindungen werden jedoch nicht erwähnt.

Die JP H3-26767 beschreibt sulfonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren auf Basis von Diketopyrrolopyrrolverbindungen. Die mit ihnen hergestellten Pigmentzubereitungen erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, die an Pigmentzubereitungen gestellt werden. So zeigen sie eine ungenügende Lösemittel- und Überlackierbarkeit, wodurch ihr universeller Einsatz sehr eingeschränkt ist.

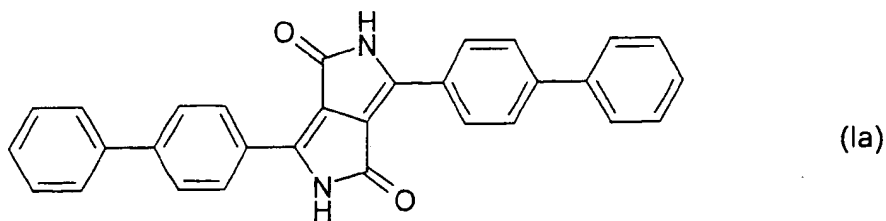
[0006] Es bestand ein Verbesserungsbedarf und daher die Aufgabe, Pigmentzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile des Standes der Technik überwinden.

[0007] Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch Pigmentdispergatoren auf Basis spezieller Diketopyrrolopyrrolverbindungen gelöst wird.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Pigmentdispergatoren der allgemeinen Formel (I),

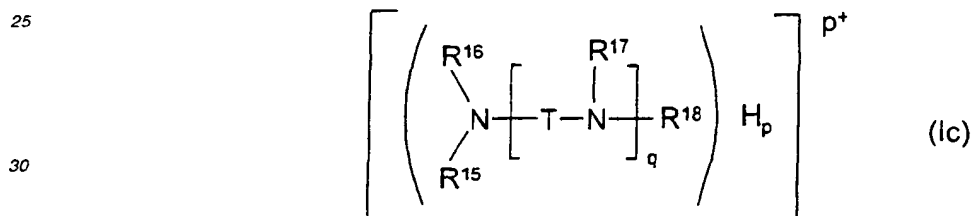


worin Q ein Rest der Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



- s eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellt,
 n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt,
 E⁺ H⁺ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5.

- 5 [0009] Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie z.B. Li¹⁺, Na¹⁺, K¹⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Cr³⁺ oder Fe³⁺; ein Ammoniumion N⁺R⁹R¹⁰R¹¹R¹², wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₅-C₃₀-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₈)-Alkyl-phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl, beispielsweise Benzyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten; und worin als R⁹, R¹⁰, R¹¹, und/oder R¹² ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;
- 15 oder wobei die Substituenten R⁹ und R¹⁰ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können, z.B. vom Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;
- 20 oder wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, und R¹¹ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, z.B. vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ;
- oder worin E⁺ ein Ammoniumion der Formel (Ic) definiert,

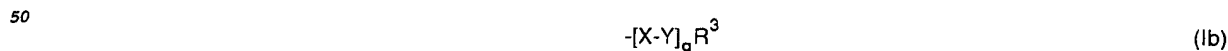


worin

- 35 R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;
- 40 q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;
- p eine Zahl von 1 bis 5, wobei p ≤ q+1 ist;
- T einen verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylrest bedeutet; oder worin T, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylresten sein kann;

- 45 und worin die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z¹ oder Z⁴ hat, worin

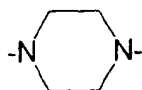
Z¹ ein Rest der Formel (Ib) ist,



worin

- 55 X einen C₂-C₆-Alkylrest, einen C₅-C₇-Cycloalkylrest, oder eine Kombination dieser Reste ist, wobei diese Reste durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkylreste, Hydroxyreste, (C₁-C₄)-Hydroxyalkylreste und/oder durch 1 bis 2 weitere C₅-C₇-Cycloalkylreste substituiert sein können, oder worin X, wenn q > 1 ist, auch eine

Y Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;
eine -O-,



oder -NR²-Gruppe,

oder worin Y, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5;

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte (C₁-C₂₀)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C₅-C₇-Cycloalkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teiler oder perfluorierte (C₂-C₂₀)-Alkenylgruppe darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, Amino, C₂-C₄-Acyl oder C₁-C₄-Alkoxy sein und vorzugsweise 1 bis 4 an der Zahl sein können, oder

R² und R³ zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carbonylgruppen im Ring enthält, gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der Reste OH, Phenyl, CN, Cl, Br, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Acyl und Carbamoyl substituiert ist, und der gegebenenfalls 1 oder 2 benzoannellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt;

und worin

Z⁴ Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkylphenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-Alkyl ist, wobei der Phenylring, die (C₁-C₄)-Alkylphenyl-Gruppe und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere, z.B. 1, 2, 3 oder 4, Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, NH₂, OH, C₆H₅, mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkoxyresten substituiertes C₆H₅, Carbamoyl, C₂-C₄-Acyl und C₁-C₄-Alkoxy, z.B. Methoxy oder Ethoxy, substituiert sein können, der Phenylring und die (C₁-C₄)-Alkylphenyl-Gruppe auch durch NR²R³ substituiert sein können, wobei R² und R³ die oben genannte Bedeutung haben, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

[0010] Von Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s = 0,2 - 3,0 und n = 0 - 0,5. Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s=0,5-2,5 und n=0-0,2.

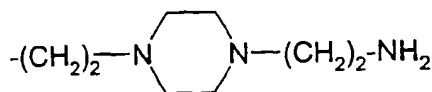
[0011] Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder eine durch 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Brom substituierte C₁-C₆-Alkylgruppe darstellen, oder

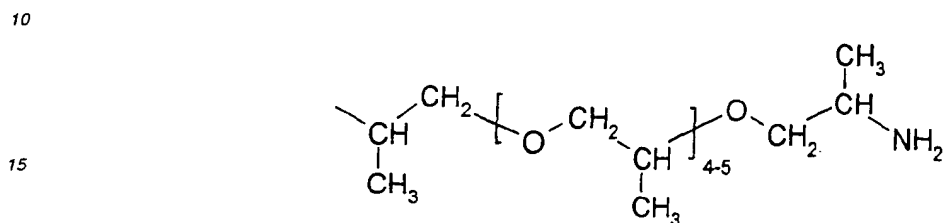
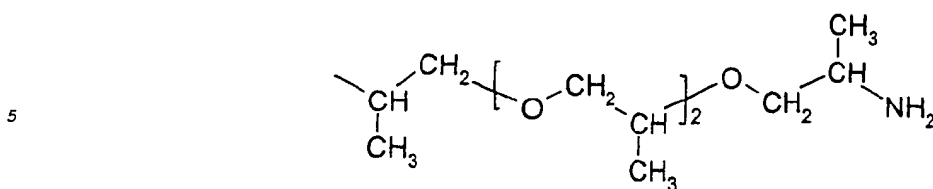
R² und R³ zusammen mit dem angrenzenden N-Atom einen Imidazolyl-, Piperidinyl-, Morpholinyl-, Picecolinyl-, Pyrrolol-, Pyrrolidinyl-, Pyrazolyl-, Pyrrolidinonyl-, Indolyl- oder Piperazinyl-Ring bilden.

[0012] Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin X ein C₂-C₄-Alkylrest oder Cyclohexylen bedeutet.

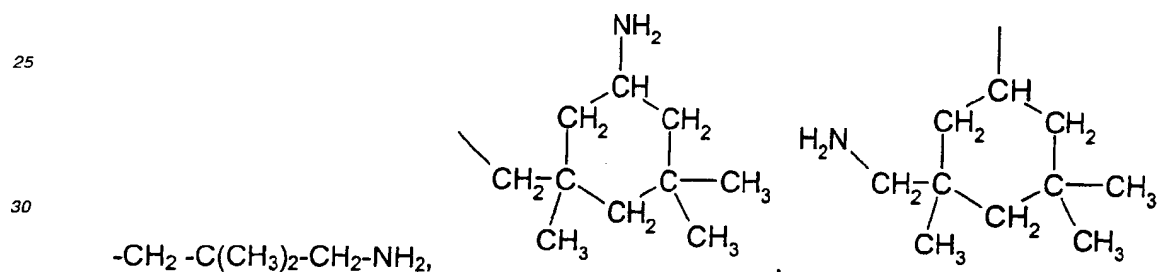
[0013] Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin Z¹ die Bedeutung -(CH₂)₃-NH]₂-H, -(CH₂-CH₂-NH)₂H, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂,



-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-N(CH₃)-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂, -(CH₂-CH₂-NH)₃-H, -(CH₂-CH₂-NH)₄-H, -(CH₂-CH₂-NH)₅-H, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-(CH₂)₃-NH₂,



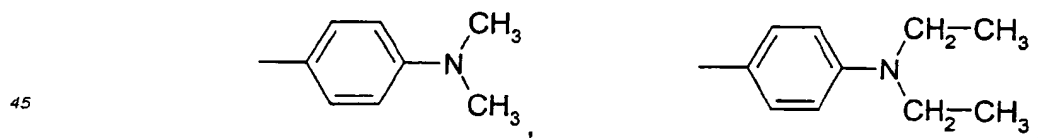
20 $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---OH}$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---OH}$, $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---OH}$, $\text{---CH(CH}_2\text{---CH}_3\text{)CH}_2\text{---OH}$, $\text{---CH(CH}_2\text{OH)}_2$, $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---O---(CH}_2\text{)}_2\text{---OH}$ oder $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---O---(CH}_2\text{)}_2\text{---O---(CH}_2\text{)}_2\text{---OH}$; $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---NH}_2$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---NH}_2$, $\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3\text{)---NH}_2$,



35 $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---NH---CH}_3$, $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---N(CH}_3\text{)}_2$, $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_3$, $\text{---(CH}_2\text{)}_2\text{---N(CH}_2\text{---CH}_3\text{)}_2$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---NH---CH}_3$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---N(CH}_3\text{)}_2$, $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_3$ oder $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---N(CH}_2\text{---CH}_3\text{)}_2$ hat.

[0014] Von Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I), worin Z⁴ Wasserstoff, Amino, Phenyl, Benzyl, mit NR²R³ substituiertes Phenyl oder Benzyl, C₁-C₆-Alkyl, oder ein durch 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy und Ethoxy substituiertes C₂-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Wasserstoff,

40



Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Benzyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl oder Methoxypropyl ist.

50 [0015] Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren lassen sich durch Chlorsulfonierung der Diketopyrrolopyrrol-Verbindung der Formel (Ia) und anschließender Umsetzung des Sulfochlorids mit einem Amin der Formel (V)



worin Z die oben genannte Bedeutung hat, herstellen.

[0016] Als Amine der allgemeinen Formel (V) können beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, sek-Butylamin, Isopentylamin, n-Hexylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, N-Ethylbutylamin, β -Hydroxyethylamin, β - oder γ -Hydroxypropylamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)-1-propanol, N-(2-Hydroxyethyl)anilin, Hydroxylamin, Hydrazin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Dimethylaminomethylamin, Diethylaminoethylamin, 2-Ethylhexylaminoethylamin, Stearylaminomethylamin, Oleylaminoethylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Diethylaminobutylamin, Dimethylaminoamylamin, Diethylaminoethylamin, 1-Diethylamino-4-aminopentan, Piperidinomethylamin, Piperidinoethylamin, Piperidinopropylamin, Pipecolinoethylamin, Pipecolinopropylamin, Imidazolopropylamin, Morpholinoethylamin, Morpholinopropylamin, Piperazinoethylamin, 2-Methoxyethylamin, 3-Ethoxypropylamin, Di-(2-methoxyethyl)amin, Cyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Benzylamin, 2-Phenylethylamin, 4-Methoxyphenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethylamin, Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, N-Ethylanilin, 3-(Cyclohexylamino)propylamin, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-(2-(3-Aminopropoxy)ethoxy)ethanol, 3,3'-Oxybis(ethylenoxy)bis(propylamin), Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,3-Propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, Isophorondiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Di-propylentriamin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)methylamin, Tripropylentetramin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, N,N'-Bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, Bis-(3-dimethylaminopropyl)amin, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 5-Amino-1,3,3-trimethylcyclohexanmethanamin oder 1,4-Bis-(3-aminopropoxy)-butan eingesetzt werden.

[0017] Die Chlorsulfonierung wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, dass Chlorsulfonsäure im 4 bis 25-fachen Gewichtsüberschuß, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol, eingesetzt und vorzugsweise noch eine 1 bis 10-fache molare Menge, bezogen auf das Diketopyrrolopyrrol, an Thionylchlorid zugegeben wird. Die Chlorsulfonierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -10 bis +150°C, insbesondere bei 0 bis 100°C, ggf. unter Druck, durchgeführt. Das Diketopyrrolopyrrol-Sulfochlorid wird zweckmäßigerweise in Wasser gefällt und isoliert.

Die Umsetzung des Sulfochlorids mit dem Amin geschieht vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, insbesondere bei 0 bis 70°C. Die molaren Mengen von Amin : Sulfochlorid betragen zweckmäßigerweise (0,5 bis 10) zu 1, insbesondere (1 - 4):1.

[0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) mindestens einem organischen Basispigment und
- b) mindestens einem Pigmentdispersator der Formel (I).

[0019] Unter Basispigment werden organische Pigmente oder Mischungen organischer Pigmente verstanden, die auch als übliche Pigmentzubereitungen vorliegen können. Geeignete Basispigmente für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind beispielsweise Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Carbon Black-Pigmente (Ruß) oder Mischungen davon.

[0020] Bevorzugte Basispigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise C.I. Pigment Red 123 (C.I. No. 71145), C.I. Pigment Red 149 (C.I. No. 71137), C.I. Pigment Red 178 (C.I. No. 71 155), C.I. Pigment Red 179 (C.I. No. 71 130), C.I. Pigment Red 190 (C.I. 71 140), C.I. Pigment Red 224 (C.I. No. 71 127), C.I. Pigment Violet 29 (C.I. No. 71 129), C.I. Pigment Orange 43 (C.I. No. 71 105), C.I. Pigment Red 194 (C.I. No. 71 100), C.I. Pigment Violet 19 (C.I. No. 73 900), C.I. Pigment Red 122 (C.I. No. 73 915), C.I. Pigment Red 192, C.I. Pigment Red 202 (C.I. No. 73 907), C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 209 (C.I. No. 73 905), C.I. Pigment Red 206 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 48 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 49 (C.I. No. 73 900/73 920), C.I. Pigment Orange 42, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Red 168 (C.I. No. 59 300), C.I. Pigment Yellow 120 (C.I. No. 11 783), C.I. Pigment Yellow 151 (C.I. No. 13 980), C.I. Pigment Brown 25 (C.I. No. 12 510), C.I. Pigment Violet 32 (C.I. No. 12 517), C.I. Pigment Orange 64, C.I. Pigment Brown 23 (C.I. No. 20 060), C.I. Pigment Red 166 (C.I. No. 20 730), C.I. Pigment Red 170 (C.I. No. 12 475), C.I. Pigment Orange 38 (C.I. No. 12 367), C.I. Pigment Red 188 (C.I. No. 12 467), C.I. Pigment Red 187 (C.I. No. 12 486), C.I. Pigment Orange 34 (C.I. No. 21 115), C.I. Pigment Orange 13 (C.I. No. 21 110), C.I. Pigment Red 9 (C.I. No. 12 460), C.I. Pigment Red 2 (C.I. No. 12 310), C.I. Pigment Red 112 (C.I. No. 12 340), C.I. Pigment Red 7 (C.I. No. 12 420), C.I. Pigment Red 210 (C.I. No. 12 477), C.I. Pigment Red 12 (C.I. No. 12 385), C.I. Pigment Blue 60 (C.I. No. 69 800), C.I. Pigment Green 7 (C.I. No. 74 260), C.I. Pigment Green 36 (C.I. No. 74 265), C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 15 (C.I. No. 74 160), C.I. Pigment Blue 56 (C.I. No. 42 800), C.I. Pigment Blue 61 (C.I. No. 42 765:1), C.I. Pigment Violet 23 (C.I. No. 51 319), C.I. Pigment Violet 37 (C.I. No. 51 345), C.I. Pigment Red 177 (C.I. No. 65 300), C.I. Pigment Red 254 (C.I. No. 56 110), C.I. Pigment Red 255 (C.I. No. 56 1050), C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 270, C.I. Pigment Red 272 (C.I. No. 56 1150), C.I.

Pigment Red 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 88 (C.I. No. 73 312).

[0021] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können neben dem Basispigment a) und dem Pigmentdispersgator b) noch weitere übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Füllstoffe, Stelmittel, oberflächenaktive Mittel, Harze, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel oder Additive zur Steuerung der Rheologie.

[0022] Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen im wesentlichen aus

- 10 a) 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 98,8 Gew.-%, mindestens eines Basispigments a),
b) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2, Pigmentdisper-
gators b) der Formel (I),
c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% an oberflächenaktiven Mitteln und
d) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% an weiteren üblichen Zusatzstoffen.

wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

15 **[0023]** Als oberflächenaktive Mittel c) kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive oder
nichtionische Substanzen oder Mischungen davon in Betracht. Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise
Fettsäuretartride, Fettsäure-N-methyltartride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkylphenylsulfonate, Al-
kylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate; Fettsäuren, z.B. Palmitin-, Stearin- und Ölsäure;
20 Fettsäureamid-polyglykolethersulfate; Alkylsulfosuccinamate; Alkenylbernsteinsäurehalbestere, Fettalkoholpolyglyko-
lethersulfosuccinate, Alkylsulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Seifen, z.B. Alka-
lisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, z.B. Abietinsäure, alkalilösliche Harze, z.B. kolophonium-
modifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N-Dialkylaminoalky-
lamin, wie beispielsweise N,N-Diethylaminopropylamin, und p-Phenylendiamin in Betracht; bevorzugt sind Harzseifen,
d.h. Alkalisalze von Harzsäuren. Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze,
25 Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether, Fettamine, von Fettaminen oder Fettalkoholen
abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate; von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser katio-
nenaktiven Substanzen in Betracht.

30 **[0024]** Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

[0025] Bei den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen handelt es sich in der Regel um feste Systeme von riefähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

[0026] Der erfindungsgemäß erzielbare Dispergiereffekt beruht vermutlich auf einer Modifizierung der Oberflächenstruktur der Basispigmente mit dem Pigmentdispergator gemäß b). So sind in einer Reihe von Fällen die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) und die Qualität der damit erzeugten Pigmentzubereitungen abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Herstellungsprozess des Basispigments. Werden mehr als ein Pigmentdispergator gemäß b) eingesetzt, so können sie gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten zugegeben werden oder können vor der Zugabe gemischt werden.

40 **[0027]** Die Wirksamkeit des Pigmentdispergators gemäß b) kann auch von seiner Teilchengröße und Teilchenform sowie vom Umfang der belegbaren Pigmentoberfläche abhängen. Es kann vorteilhaft sein, den Pigmentdispergator gemäß b) erst im in Aussicht genommenen Anwendungsmedium dem Basispigment zuzufügen. Die jeweilige optimale Konzentration des Pigmentdispergators gemäß b) muß durch orientierende Vorversuche ermittelt werden, da die Verbesserung der Eigenschaften der Basispigmente nicht immer linear mit der Pigmentdispergatormenge einhergeht.

45 **[0028]** Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Mischungen von einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, Basispigmenten mit einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, der Pigmentdispergatoren gemäß b) sein.

[0029] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Pigmentdispersgator(en) gemäß b) und das oder die Basispigment 50 (e) miteinander mischt oder an einem beliebigen Zeitpunkt ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken läßt.

[0030] Der Herstellungsprozeß eines organischen Pigments umfaßt dessen Synthese, gegebenenfalls Feinverteilung, z.B. durch Mahlung oder Umfällen, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Preßkuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator gemäß b) vor oder während der Pigmentsynthese, unmittelbar vor oder während eines Feinverteilungsprozesses oder eines anschließenden Finish zugegeben werden. 55 Dabei können Temperaturen von beispielsweise 0 bis 200 °C auftreten. Selbstverständlich kann der Pigmentdispergator gemäß b) auch in Teilportionen zu unterschiedlichen Zeiten zugegeben werden.

[0031] Die Zugabe des Pigmentdispergators gemäß b) im Rahmen eines Feinverteilungsprozesses erfolgt beispielsweise vor oder während einer Trockenmahlung eines Rohpigments mit oder ohne zusätzliche Mahlhilfsmittel auf einer

Roll- oder Schwingmühle, oder vor oder während einer Naßmahlung eines Rohpigments in wäßrigem, wäßrig-organischem oder organischem Mahlmedium, beispielsweise auf einer Perlmühle.

[0032] Gleichfalls bewährt hat sich die Zugabe des Pigmentdispersgators gemäß b) vor oder nach einem Finish des Basispigments in wäßrigem, wäßrig-alkalischem, wäßrig-organischem oder organischem Medium. Der Pigmentdispersgator gemäß b) kann auch dem wasserfeuchten Pigmentpreßkuchen vor der Trocknung zugesetzt und eingearbeitet werden, wobei der Pigmentdispersgator gemäß b) selbst ebenfalls als Preßkuchen vorliegen kann. Es ist weiterhin möglich, Trockenmischungen von Pulvern oder Granulaten des Pigmentdispersgators gemäß b) mit dem Pulver oder Granulat eines oder mehrerer Basispigmente vorzunehmen, oder die Mischung durch Mahlung oder Pulverisierung der Komponente a) und b) zu erzielen.

[0033] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich durch hervorragende coloristische und rheologische Eigenschaften aus, insbesondere durch eine hervorragende Rheologie, hohe Flockungsstabilität, hohe Transparenz, leichte Dispergierbarkeit, gutes Glanzverhalten, hohe Farbstärke, einwandfreie Überlackierung Lösemittel-echtheiten sowie sehr gute Wetterechtheit. Sie sind für den Einsatz sowohl in lösemittelhaltigen als auch in wäßrigen Systemen geeignet.

[0034] Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, z.B. von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

[0035] Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetal oder Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z.B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

[0036] Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäß erhaltenen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% ein.

[0037] Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönen (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner (Lit.: L.B. Schein, "Electrophotography and Development Physics"; Springer Series in Electrophysics 14, Springer Verlag, 2nd edition, 1992).

[0038] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

[0039] Desweiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen (J.F. Hughes, "Electrostatics Powder Coating" Research Studies, John Wiley & Sons, 1984).

[0040] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkapselte Isocyanate, Bisacrylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

[0041] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wäßriger und nichtwäßriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

[0042] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung geeignet.

[0043] Es ist auch möglich, daß erst im Anwendungsmedium der Pigmentdispersgator gemäß b) dem Basispigment, oder umgekehrt, zugegeben wird. Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine Pigmentpräparation, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren organischen Basispigmenten a), einem oder mehreren Pigmentdispersgatoren gemäß b), dem besagten hochmolekularen organischen Material, insbesondere Lack, gegebenenfalls oberflächenaktiven Mittel und/oder weiteren üblichen Zusatzstoffen. Die Gesamtmenge an Basispigment plus Pigmentdispersgator gemäß b) ist z.B. 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pig-

mentpräparation.

[0044] Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes, ein High-Solid-Acrylharzeinbrennlack auf Basis einer nichtwäßrigen Dispersion (HS) sowie ein wäßriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

[0045] Die Bestimmung der Farbstärke und des Farbtons erfolgte nach DIN 55986.

[0046] Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (Millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet

- 5 dünnflüssig
4 flüssig
3 dickflüssig
2 leicht gestockt
1 gestockt

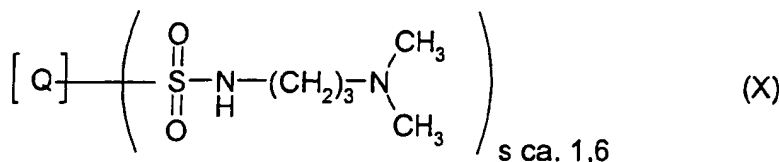
[0047] Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt.

[0048] Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt. Die Bestimmung der Lösemittelechtheit erfolgte nach DIN 55976. Die Bestimmung der Überlackierbarkeit erfolgte nach DIN 53221.

[0049] In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und Prozente jeweils Gewichtsprozent. "min" sind Minuten.

Beispiel 1a

[0050]



[0051] In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 25 Teile 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol so eingetragen und gelöst, daß die Temperatur 25 °C nicht überschreitet. Dann werden innerhalb 15 min 19,64 Teile Thionylchlorid zugetropft und 15 min gerührt. Die Lösung wird innerhalb 15 min auf 1000 Teile Eiswasser, hergestellt aus 333 Teilen Eis und 667 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 70 Teile Eis, 70 Teile Wasser und 15,3 Teile 3-Dimethylamino-1-propylamin vorgelegt und bei 0 bis 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 bis 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50 °C erwärmt, 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Umluftschrank getrocknet. Man erhält 39,9 Teile Pigmentdispersator.

[0052] Aus den Intensitäten der ¹H-NMR-Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,6.

[0053] ¹H-NMR (D₂SO₄): δ 7,8; 7,6; 5,9; 3,1; 2,7; 2,5; 1,8 ppm.

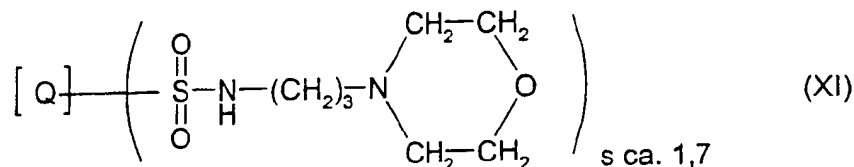
Beispiel 1b

[0054] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel X, hergestellt gemäß Beispiel 1 a mechanisch gemischt.

[0055] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Glanzmessung ergibt den Wert 65. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

Beispiel 2a

[0056]



[0057] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 21,63 Teile N-(3-Aminopropyl)-morpholin eingesetzt werden. Man erhält 42,1 Teile Pigmentdispersator.

[0058] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,9; 3,6; 3,1; 2,8; 1,8 ppm.

[0059] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,7.

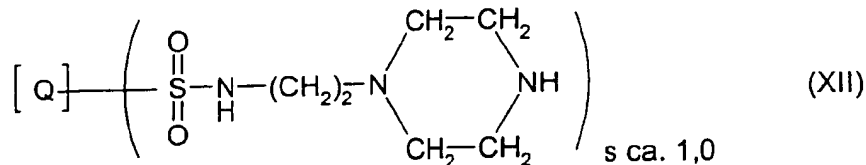
Beispiel 2b

[0060] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XI, hergestellt gemäß Beispiel 2a mechanisch gemischt.

[0061] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Viskosität beträgt 2,6 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 75. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

Beispiel 3a

[0062]



[0063] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 19,38 Teile N-(2-Aminoethyl)-piperazin eingesetzt werden. Man erhält 39,3 Teile Pigmentdispersator.

[0064] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,6; 3,1 ppm.

[0065] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,0.

Beispiel 3b

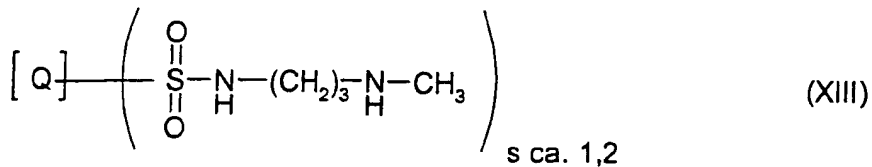
[0066] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XII, hergestellt gemäß Beispiel 3a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 4a

[0067]

5

10



[0068] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 13,22 Teile 3-(Methylamino)-propylamin eingesetzt werden. Man erhält 36,1 Teile Pigmentdispersator.

15 [0069] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,2; 2,8; 2,6; 2,4; 1,9; 1,8 ppm.

[0070] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,2.

Beispiel 4b

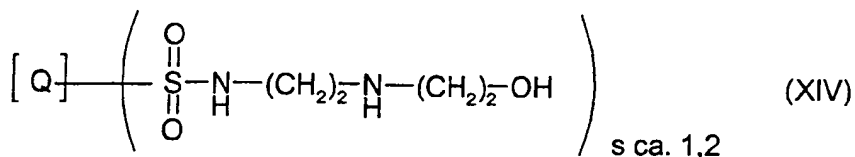
20 [0071] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XIII, hergestellt gemäß Beispiel 4a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 5a

25

[0072]

30



35

[0073] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 15,62 Teile N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin eingesetzt werden. Man erhält 37,5 Teile Pigmentdispersator.

[0074] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 4,2; 4,1; 3,2; 3,1 ppm.

40 [0075] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,2.

Beispiel 5b

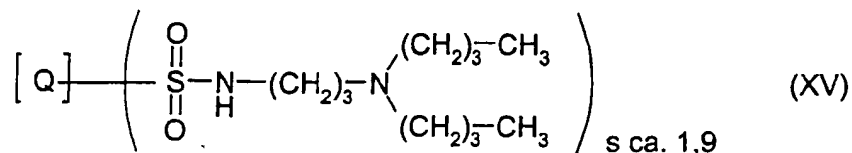
45 [0076] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XIV, hergestellt gemäß Beispiel 5a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 6a

[0077]

50

55



[0078] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 28,5 Teile 3-(Dibutylamino)-1-propylamin 98 %ig ein-

gesetzt werden. Man erhält 47,4 Teile Pigmentdispersator.

[0079] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,1; 2,7; 2,6; 1,7; 1,2; 0,9; 0,5 ppm.

[0080] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,9.

5 Beispiel 6b

[0081] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0082] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 4 bis 5 bewertet und die Viskosität beträgt 1,1 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 81. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

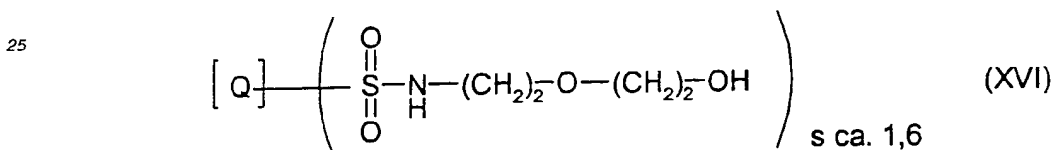
[0083] Ohne Zusatz des Pigmentdispersators sind die HS-Lackierungen farbschwächer und wesentlich deckender. Die Rheologie wird mit 3 bewertet und die Viskosität beträgt 16,5 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 52. Die Metalllackierung ist deutlich farbschwächer und weniger brillant.

[0084] Die Lackierung im PE-Lack ist transparent und farbstarke. Die Glanzmessung ergibt den Wert 82. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

[0085] Ohne Zusatz des Pigmentdispersators sind die PE-Lackierungen farbschwächer, merklich deckender und so matt, daß ein Glanz nicht meßbar ist. Die Metalllackierung ist bedeutend farbschwächer und weniger brillant.

20 Beispiel 7a

[0086]



[0087] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 15,77 Teile 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol eingesetzt werden. Man erhält 40,5 Teile Pigmentdispersator.

[0088] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 4,1; 3,5; 3,3; 2,9 ppm.

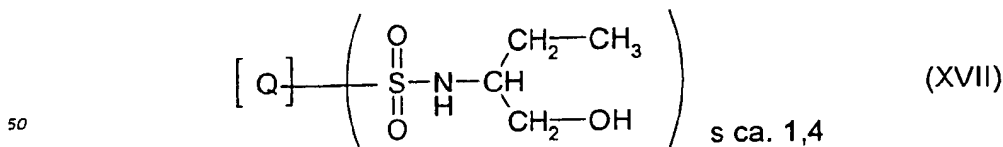
[0089] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,6.

35 Beispiel 7b

[0090] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XVI, hergestellt gemäß Beispiel 7a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 8a

[0091]



[0092] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 13,78 Teile 2-Amino-1-butanol eingesetzt werden. Man erhält 36,6 Teile Pigmentdispersator.

[0093] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 4,3; 4,1; 3,7; 1,5; 0,6 ppm.

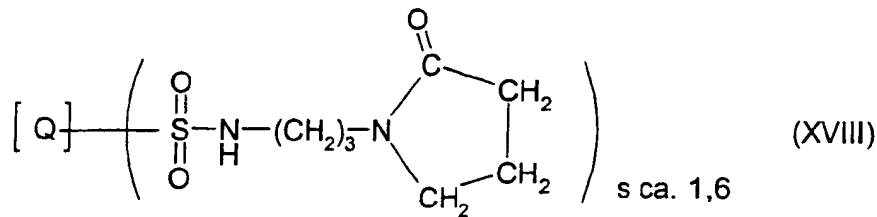
[0094] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,4.

Beispiel 8b

[0095] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XVII, hergestellt gemäß Beispiel 8a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 9a

[0096]



[0097] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 21,33 Teile 1-(3-Aminopropyl)-2-pyrrolidinon eingesetzt werden. Man erhält 42,2 Teile Pigmentdispersator.

[0098] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,4; 3,2; 2,9; 2,7; 1,8; 1,7 ppm.

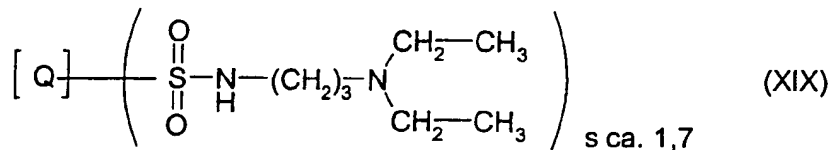
[0099] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,6.

Beispiel 9b

[0100] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XVIII, hergestellt gemäß Beispiel 9a mechanisch gemischt. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Beispiel 10a

[0101]



[0102] Man verfährt wie in Beispiel 1a, außer dass als Amin 19,54 Teile Diethylaminopropylamin eingesetzt werden. Man erhält 41,3 Teile Pigmentdispersator.

[0103] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,1; 2,7; 1,7; 0,8 ppm.

[0104] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,7. Die Lösemittlechtheit des Dispersators ist sehr gut.

Beispiel 10b

[0105] 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel XIX, hergestellt gemäß Beispiel 10a mechanisch gemischt.

[0106] Man erhält eine Pigmentzubereitung, deren Lösemittlechtheit sehr gut ist und die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Rheologie wird mit 4-5 bewertet und die Viskosität beträgt 1,8 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 71. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

[0107] Ohne Zusatz des Pigmentdispersators sind die HS-Lackierungen farbschwächer und wesentlich deckender. Die Rheologie wird mit 3 bewertet und die Viskosität ist so hoch, daß sie mit dem Viskospatel nicht meßbar ist. Auch der Glanz ist durch die starke Flockung nicht meßbar. Die Metalllackierung ist merklich farbschwächer und weniger

brillant.

[0108] Die Lackierung im PE-Lack ist transparent und farbstark. Die Glanzmessung ergibt den Wert 33. Die Metalllackierung ist farbstark und brilliant.

[0109] Ohne Zusatz des Pigmentdispersors sind die PE-Lackierungen farbschwächer, deutlich deckender und so matt, daß ein Glanz nicht meßbar ist. Die Metalllackierung ist wesentlich farbschwächer und weniger brilliant.

[0110] Die Lackierung im AM-Lack ist transparent und farbstark. Die Glanzmessung ergibt den Wert 89. Die Viskosität beträgt 5,4 s.

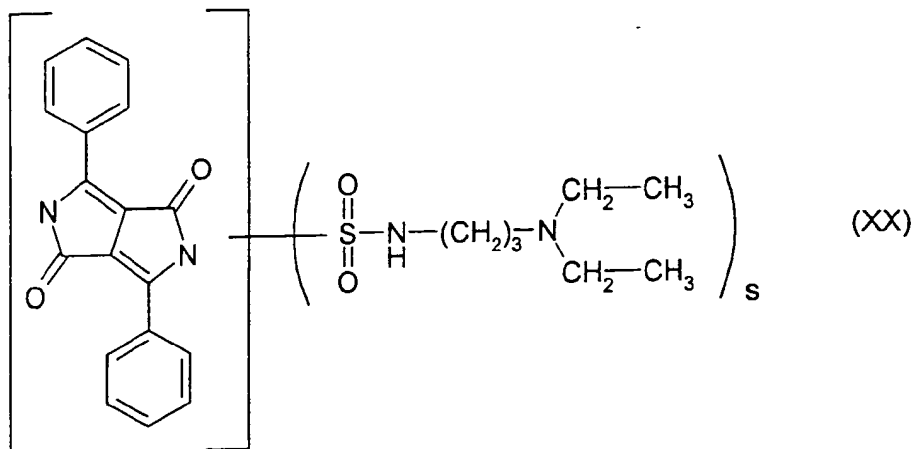
[0111] Ohne Zusatz des Pigmentdispersors sind die AM-Lackierungen farbschwächer, wesentlich deckender und so matt, daß ein Glanz nicht meßbar ist. Die Viskosität ist so hoch, daß sie mit dem Viskospatel nicht meßbar ist.

Beispiel 10c

[0112] 28,5 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 1,5 Teilen Pigmentdispersator der Formel XIX, hergestellt gemäß Beispiel 10a mechanisch gemischt. Die Lösemittlechtheit der Pigmentzubereitung ist sehr gut.

Beispiel 11a (Vergleichsbeispiel A, Pigmentdispersator der Formel XX gemäß JP-H3-26767, Beispiel 1)

[0113]



[0114] Der Pigmentdispersator der Formel XX wird wie in JP-H3-26767, Beispiel 1, beschrieben hergestellt.

[0115] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 8,0; 7,9; 7,8; 7,7; 3,1; 2,7; 1,7; 0,8 ppm.

[0116] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,2.

[0117] Die Lösemittlechtheit des Pigmentdispersators ist ungenügend. Im Vergleich zur Lösemittlechtheit des Pigmentdispersators der Formel XIX, hergestellt gemäß Beispiel 10a, ist sie bedeutend schlechter und damit deutlich unterlegen.

Beispiel 11 b (Vergleichsbeispiel B: Pigmentzubereitung mit Pigmentdispersator aus JP-H3-26767, Beispiel 1)

[0118] 28,5 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 1,5 Teilen Pigmentdispersator der Formel XX, hergestellt gemäß Beispiel 11a mechanisch gemischt.

[0119] Die Lösemittlechtheit der Pigmentzubereitung ist ungenügend. Im Vergleich zur Lösemittlechtheit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10c, ist sie bedeutend schlechter und damit deutlich unterlegen.

Beispiel 12a (PE-Lack)

[0120] Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10c, wird im PE-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, ein Ausbluten ist nicht zu erkennen.

[0121] Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 11b, wird im PE-Lack eine Lackierung hergestellt.

Die Überlackierbarkeit ist mangelhaft, ein starkes Ausbluten ist sichtbar.

Beispiel 12b (PUR-Lack)

- 5 **[0122]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10c, wird im PUR-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, ein Ausbluten ist nicht zu erkennen.
[0123] Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 11b, wird im PUR-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Überlackierbarkeit ist inakzeptabel, ein sehr starkes Ausbluten ist sichtbar.

10 Beispiel 13a (Vergleichsbeispiel C: Pigmentdispersator der Formel (XX) gemäß Beispiel 10a)

- [0124]** Der Pigmentdispersator der Formel XX wird hergestellt gemäß Beispiel 10a mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle von 25 Teilen 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol 16,4 Teile 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol eingesetzt werden. Man erhält 17,2 Teile Pigmentdispersator.
 15 **[0125]** $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 8,0; 7,9; 7,8; 7,7; 3,1; 2,7; 1,7; 0,8 ppm.
[0126] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 0,12. Die Lösemittelechtheit des Pigmentdispersators ist ungenügend. Im Vergleich zur Lösemittelechtheit des Pigmentdispersators der Formel XIX, hergestellt gemäß Beispiel 10a, ist sie bedeutend schlechter und damit deutlich unterlegen.

20 Beispiel 13b (Vergleichsbeispiel D: Pigmentzubereitung mit Pigmentdispersator der Formel (XX) aus Beispiel 13a)

- [0127]** 30 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 3 Teilen Pigmentdispersator der Formel (XX), hergestellt gemäß Beispiel 13a, mechanisch gemischt.
[0128] Die Lösemittelechtheit der Pigmentzubereitung ist ungenügend. Im Vergleich zur Lösemittelechtheit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10b, ist sie bedeutend schlechter und damit deutlich unterlegen.
 25

Beispiel 14a (PE-Lack)

- [0129]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10b, wird im PE-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Lackierung ist transparent und farbstark, die Glanzmessung ergibt den Wert 33. Die Metalllackierung ist farbstark und brillant. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, ein Ausbluten ist nicht zu erkennen.
 30 **[0130]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 13b, wird im PE-Lack eine Lackierung hergestellt. Sie ist, verglichen mit obiger Lackierung, deutlich deckender, wesentlich farbschwächer, ein Glanz ist durch die starke Flockung nicht meßbar, die Metalllackierung ist wesentlich farbschwächer und fahler. Die Überlackierbarkeit ist
 35 mangelhaft, ein deutliches Ausbluten ist sichtbar.

Beispiel 14b (PUR-Lack)

- [0131]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10b, wird im PUR-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei, ein Ausbluten ist nicht zu erkennen.
 40 **[0132]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 13b, wird im PUR-Lack eine Lackierung hergestellt. Die Überlackierbarkeit ist inakzeptabel, ein sehr starkes Ausbluten ist sichtbar.

Beispiel 14c (HS-Lack)

- 45 **[0133]** Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 10b, wird im HS-Lack eine Lackierung hergestellt. Sie ist transparent und farbstark. Die Rheologie wird mit 4 bis 5 bewertet und die Viskosität beträgt 1,8 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 71. Die Metalllackierung ist farbstark und brillant. Die Überlackierbarkeit ist einwandfrei.
[0134] Mit der Pigmentzubereitung, hergestellt gemäß Beispiel 13b, wird im HS-Lack eine Lackierung hergestellt.
 50 Sie ist, verglichen mit obiger Lackierung, merklich farbschwächer. Die Rheologie wird lediglich mit 3 bewertet und die Viskosität ist auf 3,0 s erhöht. Die Glanzmessung ergibt lediglich den Wert 43. Die Metalllackierung ist wesentlich farbschwächer und fahler. Die Prüfung der Überlackierbarkeit zeigt ein deutliches Ausbluten.

Beispiel 15

- 55 **[0135]** 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 177) werden mit 1 Teil Pigmentdispersator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.
[0136] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen

gen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 177) transparenter, glänzender und deutlich farbstärker sind, die Volltonlackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 177) zeigen einen Schleier. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind bedeutend reiner und heller als die Metalllackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 177).

5 [0137] Im PE-Lack sind die Lackierungen der Pigmentzubereitung transparenter, wesentlich farbstärker und glänzender, die Metalllackierungen sind wesentlich farbstärker und brillanter als die entsprechenden Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 177).

Beispiel 16

10 [0138] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Brown 25) werden mit 1 Teil Pigmentdispergator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0139] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Brown 25) farbstärker sind. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind farbstärker und brillanter.

Beispiel 17

20 [0140] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 23) werden mit 1 Teil Pigmentdispergator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0141] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 23) transparenter, farbstärker und wesentlich röter sind. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind farbstärker, brillanter und wesentlich röter als die Metalllackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 23).

25 [0142] Im PE-Lack sind die Lackierungen der Pigmentzubereitung transparenter, farbstärker und deutlich röter; die Metalllackierungen sind farbstärker und röter als die entsprechenden Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 23).

Beispiel 18

30 [0143] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 19,β-Phase) werden mit 1 Teil Pigmentdispergator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0144] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im PE-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 19,β-Phase) transparenter, farbstärker und reiner sind. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind deutlich farbstärker und brillanter als die Metalllackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Violet 19,β-Phase).

Beispiel 19

40 [0145] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Blue 15:1) werden mit 1 Teil Pigmentdispergator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0146] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Blue 15:1) transparenter, glänzender und farbstärker sind. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind farbstärker und brillanter als die Metalllackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Blue 15:1).

45 [0147] Im PE-Lack sind die Lackierungen der Pigmentzubereitung transparenter, die Metalllackierungen sind wesentlich farbstärker und brillanter als die entsprechenden Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Blue 15:1).

Beispiel 20

50 [0148] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Blue 60) werden mit 1 Teil Pigmentdispergator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0149] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack farbstarke und transparente Lackierungen liefert, die Metalllackierungen sind farbstark und brillant.

Beispiel 21

[0150] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 179) werden mit 1 Teil Pigmentdispersator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

[0151] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack Lackierungen liefert, die verglichen mit den Lackierungen des unbehandelten handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 179) transparenter, farbstärker und glänzender sind. Die Metalllackierungen der Pigmentpräparation sind farbstärker und brillanter.

Beispiel 22

[0152] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 202) werden mit 1 Teil Pigmentdispersator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a mechanisch gemischt.

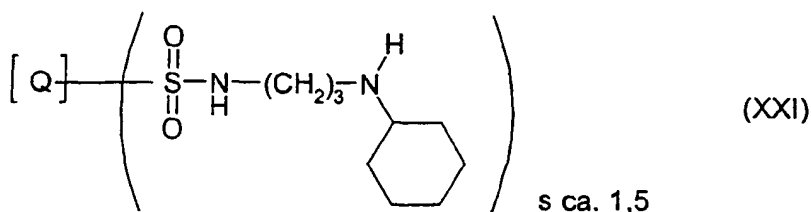
[0153] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert, die Metalllackierungen sind farbstark und brillant.

Beispiel 23

[0154] 298,7 g tert.-Amylalkohol werden vorgelegt und 20,0 g Natrium zugegeben. Dann wird zum Sieden erhitzt und solange gerührt, bis alles Natrium umgesetzt ist. Nach Abkühlen auf 80°C werden 57,8 g p-Chlorbenzonitril eingetragen. Es wird auf 98-100°C erhitzt und innerhalb von 2 Stunden 62,7 g Bernsteinsäurediisopropylester zugetropft. Anschließend wird 3 Stunden und 45 Minuten bei Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen auf 95°C werden 3 g Pigmentdispersator der Formel XV, hergestellt gemäß Beispiel 6a, zugegeben, wieder zum Sieden erhitzt und 15 Minuten bei Siedehitze gerührt. Die Reaktionssuspension wird auf 80°C abgekühlt und auf 450 g Wasser, welches vorher auf 80°C erwärmt wurde, unter Rühren gegossen. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt und bei Siedehitze für 4 Stunden und 45 Minuten gerührt. Dann wird durch eine Wasserdampfdestillation der Alkohol entfernt. Die Pigmentsuspension wird filtriert, mit warmem Wasser salzfrei gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 72,2 g Pigmentzubereitung. Die Pigmentzubereitung liefert im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen, die Rheologie wird mit 5 bewertet, die Glanzmessung ergibt den Wert 67.

Beispiel 24a

[0155]



[0156] In einem Vierhalskolben werden 250 Teile Chlorsulfonsäure vorgelegt und 25 Teile 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol so eingetragen und gelöst, daß die Temperatur 25°C nicht überschreitet. Dann werden innerhalb 15 min 19,64 Teile Thionylchlorid zugetropft und 15 min gerührt. Die Lösung wird innerhalb 15 min auf 1000 Teile Eiswasser, hergestellt aus 333 Teilen Eis und 667 Teilen Wasser, getropft. Das ausgefallene Sulfochlorid wird filtriert und mit 750 Teilen kaltem Wasser gewaschen. In einem Vierhalskolben werden 70 Teile Eis, 70 Teile Wasser und 23,4 Teile N-Cyclohexyl-1,3-propandiamin vorgelegt und bei 0 - 5°C der Sulfochloridpresskuchen eingetragen. Dann wird 1 h bei 0 - 5°C gerührt, in 30 min auf 25°C erwärmt, 30 min bei 25°C gerührt, in 30 min auf 50 °C erwärmt, 30 min bei 50°C gerührt, in 30 min auf 70°C erwärmt und 30 min bei 70°C gerührt. Das Produkt wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Presskuchen wird in 782 Teilen Wasser suspendiert und mit wenig Natronlauge wird pH 8,6 eingestellt. Es wird so lange Wasserdampf durch die Suspension geleitet und kondensiert, bis ca. 860 Teile Destillat angefallen sind. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Umluftschrank getrocknet. Man erhält 43,7 Teile Pigmentdispersator. Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,5.

[0157] ¹H-NMR (D₂SO₄): δ 7,8; 7,6; 5,5; 3,1; 2,7; 1,7; 1,6; 1,4; 1,2; 0,9; 0,7 ppm.

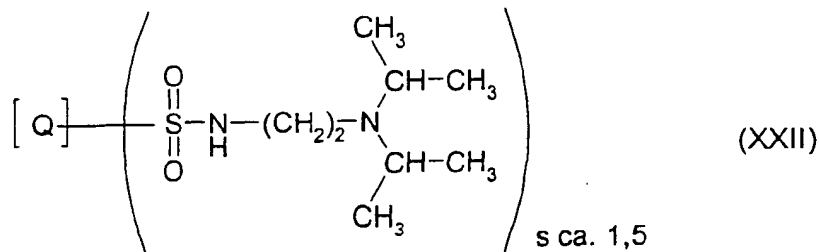
Beispiel 24b

[0158] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 2 Teilen Pigmentdispersator der Formel XXI, hergestellt gemäß Beispiel 24a mechanisch gemischt.

[0159] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Viskosität beträgt 2,5 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 78. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

Beispiel 25a

[0160]



Man verfährt wie in Beispiel 24a, außer dass als Amin 22,3 Teile

[0161] 2-(Diisopropylamino)ethylamin eingesetzt werden. Man erhält 40,2 Teile Pigmentdispersator.

[0162] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,5.

[0163] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,7; 7,6; 5,5; 3,3; 3,0; 0,9 ppm.

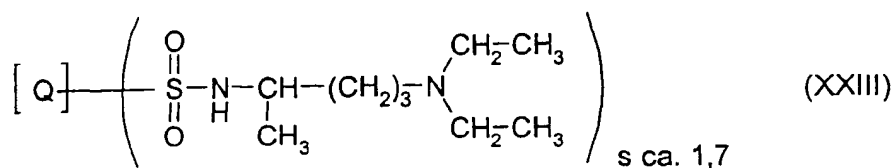
Beispiel 25b

[0164] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 2 Teilen Pigmentdispersator der Formel XXII, hergestellt gemäß Beispiel 25a mechanisch gemischt.

[0165] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Viskosität beträgt 1,5 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 80. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

Beispiel 26a

[0166]



[0167] Man verfährt wie in Beispiel 24a, außer dass als Amin 24,5 Teile 2-Amino-5-diethylaminopentan eingesetzt werden. Der Presskuchen wird in 796 Teilen Wasser suspendiert und mit wenig Natronlauge wird pH 8,7 eingestellt. Es wird so lange Wasserdampf durch die Suspension geleitet und kondensiert, bis ca. 870 Teile Destillat angefallen sind. Das Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Umluftschrank getrocknet. Man erhält 41,6 Teile Pigmentdispersator.

[0168] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 1,7.

[0169] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 5,4; 3,7; 2,7; 2,6; 1,5; 1,3; 1,0; 0,8 ppm.

Beispiel 26b

[0170] 20 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 2 Teilen Pigmentdispersator der

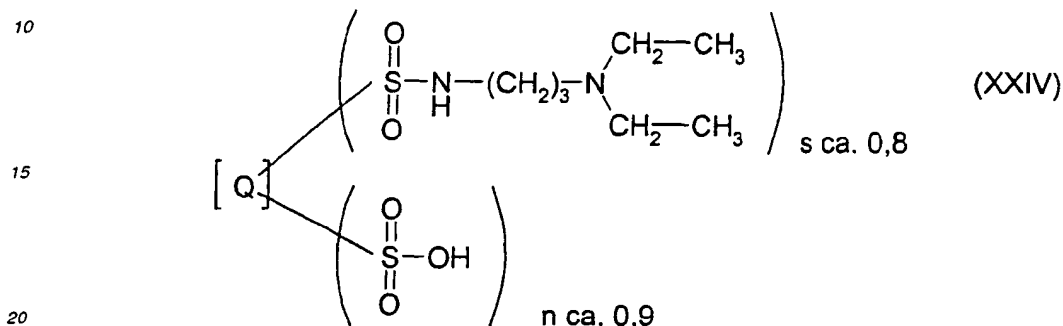
EP 1 104 789 A2

Formel XXIII, hergestellt gemäß Beispiel 26a mechanisch gemischt.

[0171] Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im HS-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert. Die Viskosität beträgt 1,5 s. Die Glanzmessung ergibt den Wert 78. Die Metalllackierung ist farbstarke und brillant.

5 Beispiel 27a

[0172]



[0173] Man verfährt wie in Beispiel 10a, außer dass anstatt von 19,54 Teilen lediglich 7,16 Teile Diethylaminpropylamin eingesetzt werden.

25 [0174] Man erhält 36,7 g Pigmentdispersator.

[0175] $^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): δ 7,8; 7,6; 3,1; 2,7; 1,7; 0,8 ppm.

[0176] Aus den Intensitäten der Signale errechnet sich ein Substitutionsgrad von s ca. 0,8; daraus ergibt sich ein Substitutionsgrad von n ca. 0,9.

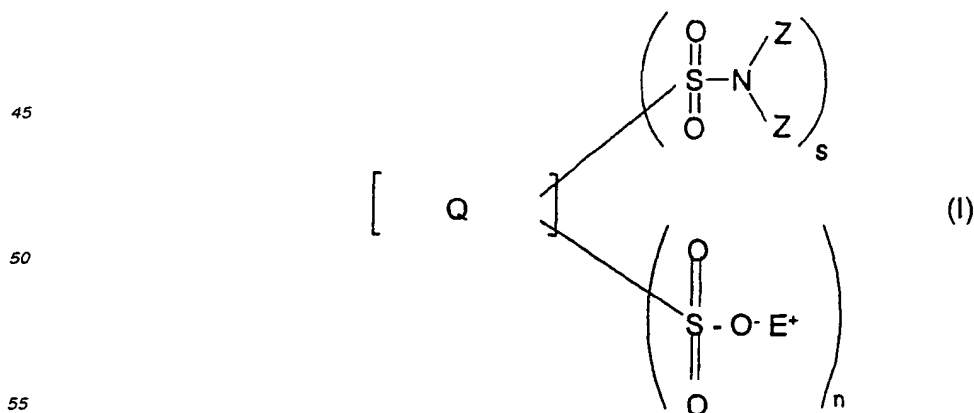
30 Beispiel 27b

[0177] 40 Teile eines handelsüblichen Pigments (C.I. Pigment Red 264) werden mit 4 Teilen Pigmentdispersator der Formel XXIV, hergestellt gemäß Beispiel 27a mechanisch gemischt. Die Lösemittelechtheit der Pigmentzubereitung ist sehr gut. Man erhält eine Pigmentzubereitung, die im PUR-Lack transparente und farbstarke Lackierungen liefert.

Patentansprüche

1. Pigmentdispersator der allgemeinen Formel (I)

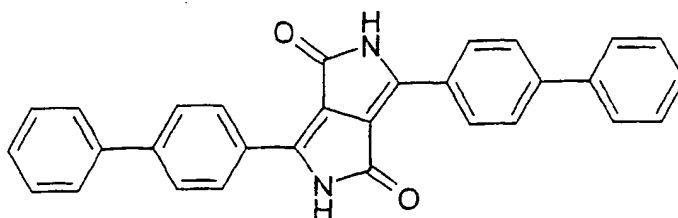
40



50

55

worin Q ein Rest der Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



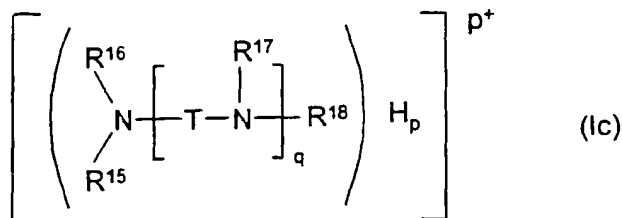
(1a)

s eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellt,

n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt,

E⁺ H⁺ oder das Äquivalent M^{m+}/m eines Metallkations M^{m+} aus der 1. bis 5.

Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist, ein Ammoniumion N⁺R⁹R¹⁰R¹¹R¹², wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C₁-C₃₀-Alkyl, C₂-C₃₀-Alkenyl, C₅-C₃₀-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₆)-Alkyl-phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten; und worin als R⁹, R¹⁰, R¹¹, und/oder R¹² ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können; oder wobei die Substituenten R⁹ und R¹⁰ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können; oder wobei die Substituenten R⁹, R¹⁰, und R¹¹ zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, oder worin E⁺ ein Ammoniumion der Formel (1c) definiert,



worin

R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸

unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel -[CH(R⁸⁰)-CH(R⁸⁰)-O]_k-H bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R⁸⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 10;

p eine Zahl von 1 bis 5, wobei p ≤ q+1 ist;

T einen verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylrest bedeutet; oder worin T, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten C₂-C₆-Alkylresten sein kann;

und worin die beiden Reste Z gleich oder verschieden sind und Z die Bedeutung Z¹ oder Z⁴ hat, worin

Z¹ ein Rest der Formel (1b) ist,

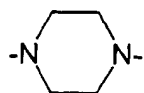


(1b)

worin

X einen C₂-C₆-Alkylrest, einen C₅-C₇-Cycloalkylrest oder eine Kombination dieser Reste ist, wobei diese Reste durch 1 bis 4 C₁-C₄-Alkylreste, Hydroxyreste, (C₁-C₄)-Hydroxyalkylreste und/oder durch 1 bis 2 weitere C₅-C₇-Cycloalkylreste substituiert sein können, oder worin X, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann;

Y eine -O-,



oder -NR²-Gruppe,

oder worin Y, wenn q > 1 ist, auch eine Kombination der genannten Bedeutungen sein kann; q eine Zahl von 1 bis 10;

R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte, oder teil- oder perfluorierte, verzweigte oder unverzweigte (C₁-C₂₀)-Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte C₅-C₇-Cycloalkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte, oder teiloder perfluorierte (C₂-C₂₀)-Alkenylgruppe darstellen, wobei die Substituenten Hydroxy, Phenyl, Cyano, Chlor, Brom, Amino, C₂-C₄-Acyl oder C₁-C₄-Alkoxy sein können, oder

R² und R³ zusammen mit dem N-Atom einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen heterocyclischen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls 1 oder 2 weitere Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Carbonylgruppen im Ring enthält, gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 der Reste OH, Phenyl, CN, Cl, Br, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Acyl und Carbamoyl substituiert ist, und der gegebenenfalls 1 oder 2 benzoannellierte gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Ringe trägt;

und worin

Z⁴ Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-Alkyl ist, wobei der Phenylring, die (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl-Gruppe und die Alkylgruppe durch ein oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Cl, Br, CN, NH₂, OH, C₆H₅, mit 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkoxyresten substituiertes C₆H₅, Carbamoyl, C₂-C₄-Acyl und C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, der Phenylring und die (C₁-C₄)-Alkyl-phenyl-Gruppe auch durch NR²R³ substituiert sein können, oder die Alkylgruppe perfluoriert oder teilfluoriert ist.

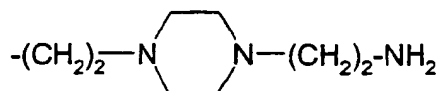
2. Pigmentdispersator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass s eine Zahl von 0,2 bis 3,0, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5; und n eine Zahl von 0 bis 0,5, vorzugsweise von 0 bis 0,2 ist.

3. Pigmentdispersator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

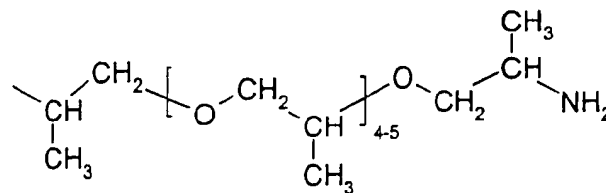
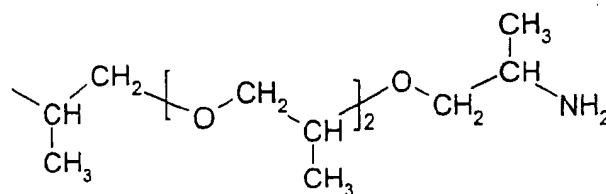
R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder eine durch 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Brom substituierte C₁-C₆-Alkylgruppe darstellen, oder

R² und R³ zusammen mit dem angrenzenden N-Atom einen Imidazolyl-, Piperidinyl-, Morpholinyl-, Pilocolinyl-, Pyrrolidyl-, Pyrrolidinyl-, Pyrazolyl-, Pyrrolidinonyl-, Indolyl- oder Piperazinyl-Ring bilden.

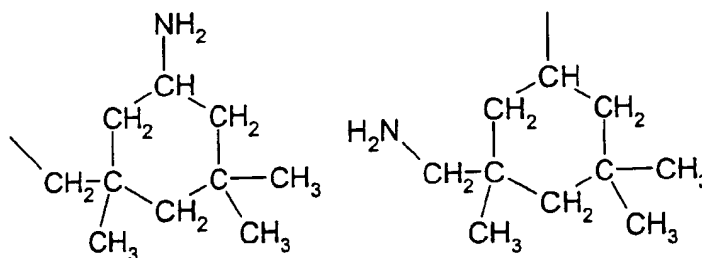
4. Pigmentdispersator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Z¹ die Bedeutung -[(CH₂)₃-NH]₂-H, -(CH₂-CH₂-NH)₂-H, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂,



-(CH₂)₃-N(CH₃)-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂, -(CH₂-CH₂-NH)₃-H, -(CH₂-CH₂-NH)₄-H, -(CH₂-CH₂-NH)₅-H, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-NH₂, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₄-O-(CH₂)₃-NH₂,

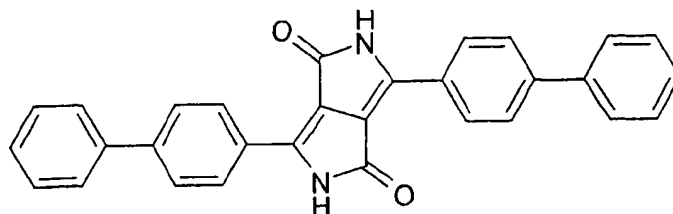


-(CH₂)₂-OH, -(CH₂)₃-OH, -CH₂-CH(CH₃)-OH, -CH(CH₂-CH₃)CH₂-OH, -CH(CH₂OH)₂, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH oder -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH; -(CH₂)₂-NH₂, -(CH₂)₃-NH₂, -CH₂-CH(CH₃)-NH₂, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-NH₂,



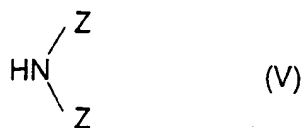
-(CH₂)₂-NH-CH₃, -(CH₂)₂-N(CH₃)₂, -(CH₂)₂-NH-CH₂-CH₂, -(CH₂)₂-N(CH₂-CH₃)₂, -(CH₂)₃-NH-CH₃, -(CH₂)₃-N(CH₃)₂, -(CH₂)₃-NH-CH₂-CH₃ oder -(CH₂)₃-N(CH₂-CH₃)₂ hat.

5. Pigmentdispersator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Z⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Amino, Phenyl, Benzyl, mit NR²R³ substituiertes Phenyl oder Benzyl, C₁-C₆-Alkyl, oder ein durch 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Acetyl, Methoxy und Ethoxy substituiertes C₂-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl hat.
6. Pigmentdispersator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass X ein C₂-C₄-Alkylrest oder Cyclohexyl ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Pigmentdispersators nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia)



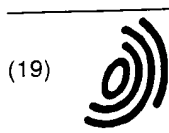
(Ia)

chlorsulfoniert und das entstandene Sulfochlorid mit einem Amin der Formel (V)



umsetzt.

8. Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- mindestens einem organischen Basispigment und
 - mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
9. Pigmentzubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Basispigment a) ein Perylen-, Perinon-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Anthrachinon-, Anthanthron-, Benzimidazon-, Disazokondensations-, Azo-, Indanthron-, Phthalocyanin-, Triarylcarbonium-, Dioxazin-, Aminoanthrachinon-, Diketopyrrolopyrrol-, Thioindigo-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Pyranthron-, Isoviolanthron-, Carbon Black-Pigment (Ruß) oder eine Mischung davon ist.
10. Pigmentzubereitung nach Anspruch 8 oder 9, bestehend im wesentlichen aus
- 50 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 98,8 Gew.-%, mindestens eines Basispigments a),
 - 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2, Pigmentdispergators b) der Formel (I),
 - 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% an oberflächenaktiven Mitteln und
 - 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% an weiteren üblichen Zusatzstoffen,
- wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.
11. Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den oder die Pigmentdispergator(en) gemäß b) und das oder die Basispigment(e) miteinander mischt oder an einem beliebigen Zeitpunkt ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken läßt.
12. Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien, vorzugsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.
13. Pigmentpräparation, bestehend im wesentlichen aus
- einem oder mehreren organischen Basispigmenten;
 - einem oder mehreren Pigmentdispergatoren der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6; und
 - einem hochmolekularen organischen Material.



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 104 789 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
29.10.2003 Patentblatt 2003/44

(51) Int Cl.7: C09B 67/22, C09B 57/00,
C08K 5/3415

(43) Veröffentlichungstag A2:
06.06.2001 Patentblatt 2001/23

(21) Anmeldenummer: 00124596.8

(22) Anmeldetag: 10.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

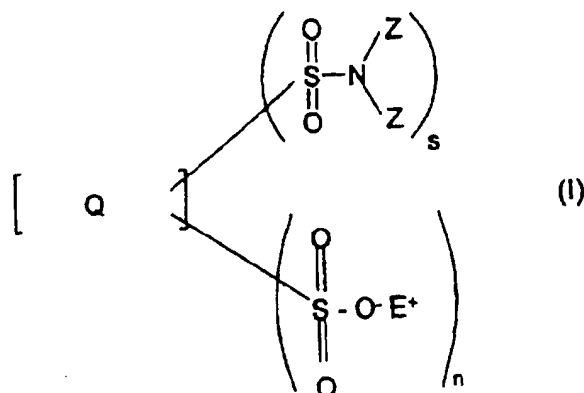
(30) Priorität: 02.12.1999 DE 19958181

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Weber, Joachim, Dr.
65929 Frankfurt am Main (DE)
• Grimm, Felix Wendelin, Dr.
65719 Hofheim (DE)
• Dietz, Erwin, Dr.
61462 Königstein (DE)

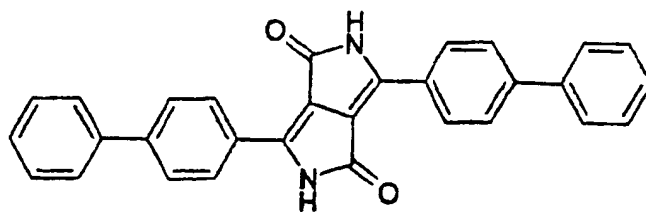
(54) Pigmentdispergatoren auf Basis von Diketopyrrolopyrrolverbindungen und Pigmentzubereitungen

(57) Die Erfindung betrifft neue Pigmentdispergatoren der Formel (I)



worin

Q ein Rest der Formel (Ia) ist



(Ia)

s eine Zahl von 0,1 bis 4,0 und
n eine Zahl von 0 bis 2,0 ist;

sowie Pigmentzubereitungen, enthaltend ein organisches Basispigment und einen Pigmentdispersator der Formel (I).



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 4596

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D, Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 145 (C-0823), 12. April 1991 (1991-04-12) - & JP 03 026767 A (TOYO INK MFG CO LTD), 5. Februar 1991 (1991-02-05) * Zusammenfassung *	1-13	C09B67/22 C09B57/00 C08K5/3415
Y	US 5 071 483 A (DIETZ ERWIN ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) * Ansprüche *	1-13	
Y	US 5 380 870 A (HARI STEFAN ET AL) 10. Januar 1995 (1995-01-10) * das ganze Dokument *	1-13	
A	EP 0 224 445 A (CIBA GEIGY AG) 3. Juni 1987 (1987-06-03) * Ansprüche; Beispiel 19 *	1-13	
D, A	EP 0 877 058 A (CIBA GEIGY AG) 11. November 1998 (1998-11-11) * Ansprüche; Beispiele *	1-13	
D, A	DE 31 06 906 A (TOYO INK MFG CO) 14. Januar 1982 (1982-01-14) * Ansprüche *	1	
D, A	EP 0 321 919 A (HOECHST AG) 28. Juni 1989 (1989-06-28) * Ansprüche; Beispiel 4 *	1	
A	US 5 264 032 A (DIETZ ERWIN ET AL) 23. November 1993 (1993-11-23) * Ansprüche *	1	
A	EP 0 763 572 A (CIBA GEIGY AG) 19. März 1997 (1997-03-19) * Ansprüche *	1	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. September 2003	Prüfer Serbetsoglou, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EP FORM 1503 33 92 (P/04/02)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 4596

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 636 666 A (BASF AG) 1. Februar 1995 (1995-02-01) * Seite 2 - Seite 3; Ansprüche *	1	
P, A	EP 0 962 499 A (CIBA SC HOLDING AG) 8. Dezember 1999 (1999-12-08) * Ansprüche *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. September 2003	Prüfer: Serbetsoglou, A
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04/03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4596

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 03026767	A	05-02-1991	JP	2584515 B2	26-02-1997
US 5071483	A	10-12-1991	DE	3832064 A1	29-03-1990
			DE	58906693 D1	24-02-1994
			EP	0360184 A2	28-03-1990
			JP	2115277 A	27-04-1990
			JP	2886567 B2	26-04-1999
US 5380870	A	10-01-1995	CA	2111606 A1	19-06-1994
			DE	59309576 D1	17-06-1999
			EP	0603132 A1	22-06-1994
			JP	6279700 A	04-10-1994
EP 0224445	A	03-06-1987	CA	1289964 C	01-10-1991
			DE	3681261 D1	10-10-1991
			EP	0224445 A2	03-06-1987
			JP	2572555 B2	16-01-1997
			JP	7173406 A	11-07-1995
			JP	2551565 B2	06-11-1996
			JP	62149759 A	03-07-1987
			US	4914211 A	03-04-1990
			US	4791204 A	13-12-1988
EP 0877058	A	11-11-1998	CA	2236619 A1	06-11-1998
			DE	59804631 D1	08-08-2002
			EP	0877058 A2	11-11-1998
			ES	2178136 T3	16-12-2002
			JP	10316876 A	02-12-1998
			US	6066202 A	23-05-2000
DE 3106906	A	14-01-1982	JP	1034268 B	18-07-1989
			JP	1548321 C	09-03-1990
			JP	56118462 A	17-09-1981
			DE	3106906 A1	14-01-1982
			GB	2071683 A ,B	23-09-1981
			US	4310359 A	12-01-1982
EP 0321919	A	28-06-1989	DE	3838814 A1	06-07-1989
			CA	1338668 C	22-10-1996
			DE	3887744 D1	24-03-1994
			DK	714688 A	23-06-1989
			EP	0321919 A2	28-06-1989
			JP	1213366 A	28-08-1989
			JP	2650993 B2	10-09-1997
			KR	9612873 B1	25-09-1996
			US	4986852 A	22-01-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4596

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-09-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5264032	A	23-11-1993	CA	2081146 A1	24-04-1993
			DE	59206108 D1	30-05-1996
			EP	0538784 A1	28-04-1993
			ES	2088070 T3	01-08-1996
			JP	3413223 B2	03-06-2003
			JP	5311090 A	22-11-1993
			KR	232328 B1	01-12-1999
EP 0763572	A	19-03-1997	CA	2185618 A1	19-03-1997
			CN	1158873 A ,B	10-09-1997
			DE	59609043 D1	16-05-2002
			EP	0763572 A2	19-03-1997
			JP	9132575 A	20-05-1997
			US	5821373 A	13-10-1998
EP 0636666	A	01-02-1995	DE	4325247 A1	02-02-1995
			DE	59409373 D1	29-06-2000
			EP	0636666 A2	01-02-1995
			JP	7070461 A	14-03-1995
			US	5472494 A	05-12-1995
EP 0962499	A	08-12-1999	BR	9902633 A	11-04-2000
			DE	69905652 D1	10-04-2003
			EP	0962499 A2	08-12-1999
			JP	2000007677 A	11-01-2000
			KR	2000005832 A	25-01-2000
			US	6057449 A	02-05-2000
			US	6361594 B1	26-03-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82